

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-115119

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

D01F 6/70
A41B 11/00
A41B 11/14
D04B 1/18
D04B 1/26

(21)Application number : 2000-309053

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 10.10.2000

(72)Inventor : TAMURA KENJI
KATSUNO HARUTAKA
NAKAHIRA TOKIHIRO
SHIGENAKA MINORU
MAEDA SHUJI

(54) POLYURETHANE ELASTIC YARN, STOCKING, AND METHOD FOR PRODUCING THE STOCKING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain stockings solely using high-quality covered elastic yarns, free from lateral stripes, consisting of fine, neat knitted fabric, easy to wear and having softly tightening force.

SOLUTION: The objective polyurethane elastic yarn is characterized by being obtained by melt spinning of a polymer produced by reaction between (A) a prepolymer with hydroxy groups on both ends obtained by reaction between a polyol, a diisocyanate and a low-molecular weight diol and (B) another prepolymer with isocyanate groups on both ends obtained by reaction between a polyol and a diisocyanate, and by meeting the requirements (1) and (2) described below: (1) dispersion index (M_w/M_n) determined by gel permeation chromatography(GPC) is 2.2-2.8 (wherein, M_w and M_n are weight-average molecular weight and number-average molecular weight, respectively) and (2) the main dispersion peak temperature ($T_{\text{tan}\delta}$) of loss tangent ($\text{tan}\delta$) determined by viscoelasticity measurement is -5°C to 5°C .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3567982

[Date of registration]

25.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-115119

(P2002-115119A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

D 0 1 F 6/70

D 0 1 F 6/70

B 3 B 0 1 8

A 4 1 B 11/00

A 4 1 B 11/00

A 4 L 0 0 2

11/14

11/14

E 4 L 0 3 5

D 0 4 B 1/18

D 0 4 B 1/18

1/26

1/26

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2000-309053(P2000-309053)

(22) 出願日

平成12年10月10日 (2000.10.10)

(71) 出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72) 発明者 田村 健治

徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株式会社徳島工場内

(72) 発明者 勝野 晴孝

徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株式会社徳島工場内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン弾性系、ストッキング、及びストッキングの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) ポリオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、(B) ポリオールとジイソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶融紡糸してなり、下記(1)及び(2)の要件を満たすことを特徴とするポリウレタン弾性系。(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(M_w/M_n)が $2.0 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (但し、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す)であること。(2) 粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であること。

【効果】 横縞がなく、キメ細かく美しい編地であって、かつ着用しやすく、ソフトな締め付け力を有する高品質な被覆弾性系単独使いのストッキングが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、(B) ポリオールとジイソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを熔融紡糸してなり、下記(1)及び(2)の物性を満たすことを特徴とするポリウレタン弾性系。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(M_w/M_n)が $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (但し、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す)であること。

(2) 粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であること。

【請求項2】 更に、下記(3)及び又は(4)の物性を満たす請求項1記載のポリウレタン弾性系。

(3) 繊維度変動率が3%以下であること。

(4) 応力巾指数が1.3以下であること。

【請求項3】 ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部とを含むストッキングにおいて、少なくとも脚部が、請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみで形成されると共に、下記(i)～(iii)の物性を満たすことを特徴とするストッキング。

(i) 被覆弾性系の撚数変動率が5%以下であること。

(ii) 非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(iii) 編込糸長変動が4%以下であること。

【請求項4】 ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部とを含むストッキングの製造方法において、少なくとも脚部が請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみを用い、下記(i)～(iii)の物性を満たすように形成することを特徴とするストッキングの製造方法。

(i) 被覆弾性系の撚数変動率が5%以下であること。

(ii) 非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(iii) 編込糸長変動が4%以下であること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、編目がきれいで適度な締め付け力を有するストッキングを製造するのに好適なポリウレタン弾性系、このポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系を非弾性系で巻回してなる被覆弾性系のみで少なくとも脚部を形成した高品質なストッキング、及びこのストッキングの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリウ

レタン弾性系を芯系とし、この芯系にナイロン等の非弾性系を巻回した被覆弾性系(所謂カバリング系)を用いた女性用ストッキングとしては、従来から、カバリング系とナイロンフィラメント系とを交互に編み込んだ交編タイプのものがある。

【0003】この交編タイプのストッキングは適度な締め付け力とフィット性を有しているが、収縮性の異なる2種類の糸で交互に編目を構成しているため、編目が平滑性に欠けて肌触りが悪く、また横縞が目立ち美観に乏しいものであった。

【0004】これらの欠点を補うべく、少なくとも脚部が被覆弾性系(カバリング系)のみで編成される、被覆弾性系単独使いのストッキングが開発されている。このタイプのストッキングは編目が揃っているため平滑性及び美観性に優れ、また、耐久性などの利点を有するものである。

【0005】しかしながら、上記のような被覆弾性系単独使いのストッキングは、通常、編み立て、縫製、染色を行った後、板状の脚型に入れて蒸気又は熱風でセットを行うことにより製造されているが、熱セット工程では、ストッキングの風合いを保つという観点から、セット温度の上限が存在する。その結果、芯系弾性系としてジアミン等のアミノ基を有する化合物を主成分とする鎖延長剤を使用したポリウレタンウレアポリマーを乾式又は湿式紡糸して得られる一般的な弾性系を使用したカバリング系のみで編成した場合、この弾性系の熱セット性が悪いため、通常のストッキング製造工程ではストッキングの仕上り寸法が小さくなってしまいうという問題がある。

【0006】また、十分に熱セットがされず、仕上り寸法が小さいストッキングは編地表面が粗いと共に、丁寧に伸ばしながら着用しないと編地の伸ばし斑により濃淡が目立ち、着用時の外観が悪くなると共に、弾性系の収縮力が強すぎ、着用じにくい上に、過度の圧迫感があり、はき心地の悪いものになってしまうという問題がある。

【0007】一方、編み面をきれいにすることを主眼として、熱セット温度を上げすぎると、芯系弾性系の物性が劣化して糸切れなどの欠点が生じ易くなり、また商品の風合いも悪くなってしまいうという問題がある。

【0008】このように従来の一般的なポリウレタン弾性系を用いた被覆弾性系単独使いのストッキングは、十分満足し得る性能を有するものではなかった。

【0009】これらの点を改良すべく、①ある種の溶融紡糸法により熱セット性を70%以上と大きくしたポリウレタン弾性系を用いる方法が提案されている(特開平5-339802号公報)。また、②イソシアネート末端の中間重合体と有機ジアミンとモノアミンとを反応させてポリウレタンポリマーを得るとき、有機ジアミンとモノアミンの比と、総アミン基と末端イソシアネート基

との比とを特定の範囲にして反応させ、得られたポリウレタンポリマーを乾式紡糸して熱セット性を大きくする方法が提案されている（特開平8-113824号公報）。

【0010】しかしながら、①の方法は、確かに編み面がきれいになり、外観のよいものが得られ易いものの、あまりにも締め付け力が弱く、ストッキングとしての着用感が不十分であると共に、弾性系の耐熱性が低いため、染色時の色直しなどの再加工により劣化が激しく、商品としての実用性が乏しいという問題がある。また、②の方法は、ポリマー合成の管理が煩雑な上に、熱セット性の向上効果も小さくなく、得られた弾性系を用いたストッキングは横縞の発生や着用感においても顕著な改善は認められないものである。

【0011】一般に、被覆弾性系単独使い編地は、全体の編目が揃っている場合には極めて美しいものであるが、弾性系の熱セット性が悪かったり、弾性系そのものに応力斑や織度斑があったり、被覆弾性系の撚数や引伸し倍率にばらつきがあったり、編み立て時の条件調整が不適確であったりすると、却って横縞の発生や寸法不揃いの欠点が目立ち、商品品位の低下をきたす場合が多い。

【0012】このため、真に商品価値の高い被覆弾性系単独使いのストッキングを製造するには、先ず被覆弾性系単独使いのストッキング用としての適性を備えた弾性系を設計製造し、更に被覆弾性系（カバリング系）の生産工程、ストッキングの生産工程において、被覆弾性系単独使いのストッキングに最適な条件の確立、管理を図ることが必要であり、その開発が強く望まれていた。

【0013】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、被覆弾性系単独使いのストッキングにおいて、従来技術の欠点を改良し、キメ細かく美しい編地であり、かつ着用しやすく、ソフトな締め付け力を有するストッキングを得ることができるポリウレタン弾性系、このポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系を非弾性系で巻回してなる被覆弾性系のみで少なくとも脚部を形成した高品質なストッキング、及びこのストッキングの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため、ポリウレタン弾性系の基本的物性である織度斑及び応力斑が少なく、優れた熱セット性を有し、かつ熱セット後においても適度な締め付け力を保持している高品質な弾性系を得るには、ポリマーの基本的物性に加えて、紡糸時の工程安定性が重要であり、このため、分散指数（ M_w/M_n ）と紡糸時の工程安定性との関係について詳細に検討した結果、

（1）分散指数（ M_w/M_n ）が $2.2 \sim 2.8$ である場合、ポリマーの溶融性が適正化され、紡糸時の工程安定性が向上すると共に、織度及び応力の均一なポリウレ

タン弾性系が得られることを知見した。

【0015】また、ポリウレタン弾性系の（2）粘弾性測定による損失正接（ $\tan \delta$ ）の主分散ピーク温度（ $T_{\tan \delta}$ ）が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ の範囲であることが、カバリング工程の安定性及び糸むらの発生防止に効果的であること、更に、好ましくは（3）織度変動率が3%以下であること、及び／又は（4）応力巾指数が1.3以下であることが、カバリング工程の安定性に寄与し得、高品質な被覆弾性系が得られることを知見した。

【0016】そして、上記知見から、本発明者が、更に鋭意検討を進めた結果、被覆弾性系単独使いのストッキングの少なくとも脚部を形成する被覆弾性系の芯系として、上記（1）及び（2）、更に（3）及び／又は

（4）の物性を満たす糸自身の太さと応力の均整度が高く、優れた熱セット性を有し、熱セット後にも有効な応力（適度な締め付け力）を保持しているポリウレタン弾性系を用いることにより、下記（i）～（iii）の物性を満たす、横縞の発生がなく、キメ細かく美しい編地であって、かつ着用しやすくソフトな締め付け感を有する被覆弾性系単独使いのストッキングが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

（i）被覆弾性系の撚数変動率が5%以下であること。

（ii）非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

（iii）編込系長変動が4%以下であること。

【0017】即ち、本発明は、下記のポリウレタン弾性系、ストッキング、及びストッキングの製造方法を提供する。

請求項1：

（A）ポリオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、（B）ポリオールとジイソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを溶融紡糸してなり、下記

（1）及び（2）の物性を満たすことを特徴とするポリウレタン弾性系。

（1）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析による分散指数（ M_w/M_n ）が $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ （但し、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す）であること。

（2）粘弾性測定による損失正接（ $\tan \delta$ ）の主分散ピーク温度（ $T_{\tan \delta}$ ）が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であること。

請求項2：更に、下記（3）及び／又は（4）の物性を満たす請求項1記載のポリウレタン弾性系。

（3）織度変動率が3%以下であること。

（4）応力巾指数が1.3以下であること。

請求項3：ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部を含むストッキングにおいて、少なくとも脚

部が、請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみで形成されると共に、下記(ⅰ)～(ⅱ)の物性を満たすことを特徴とするストッキング。

(ⅰ) 被覆弾性系の撚率変動率が5%以下であること。
(ⅱ) 非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(ⅱ) 編込系長変動が4%以下であること。

請求項4：ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部とを含むストッキングの製造方法において、少なくとも脚部が請求項1又は2記載のポリウレタン弾性系を芯系とし、この芯系に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみを用い、下記(ⅰ)～(ⅱ)の物性を満たすように形成することを特徴とするストッキングの製造方法。

(ⅰ) 被覆弾性系の撚率変動率が5%以下であること。
(ⅱ) 非弾性系に対する芯系の引伸し倍率変動率が3%以下であること。

(ⅱ) 編込系長変動が4%以下であること。

【0018】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明のポリウレタン弾性系は、(A)ポリオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基ブレポリマーと、(B)ポリオールとジイソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基ブレポリマーとを反応させて得られるポリマーを熔融紡糸してなり、下記(1)及び(2)の物性を満たすものである。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による分散指数(M_w/M_n)が $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ (但し、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す)であること。

(2) 粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であること。

【0019】ここで、(1)の分散指数(M_w/M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によるポリマーの重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比であり、一般に、分子量分布の広がりを示す指標とされているが、本発明のポリウレタン弾性系においてはポリマーの熔融特性判断の指標として重要なものである。

【0020】この場合、本発明のポリウレタン弾性系は、分散指数(M_w/M_n)が $2.2 \leq M_w/M_n \leq 2.8$ 、好ましくは $2.3 \leq M_w/M_n \leq 2.5$ である。

【0021】分散指数(M_w/M_n)が小さすぎると、糸が弱くなり、紡糸中に糸切れが多発し、また、得られるポリウレタン弾性系の織度斑が大きくなり、カバリング工程、編み立て工程、及び染色工程でもトラブルが発生しやすくなる。分散指数(M_w/M_n)が小さくなる

原因としては、残留NCO%が高すぎるか、設定温度が高すぎて熔融粘度が低下する場合等が考えられる。一方、分散指数(M_w/M_n)が大きすぎると、高粘度、異常反応物の発生により紡糸工程が不安定となり、目的とする特性のポリウレタン弾性系が得られない。分散指数(M_w/M_n)が大きくなる原因としては、合成、紡糸工程の設定条件が不適切となるが、又は局部異常反応などの工程制御が不十分である場合等が考えられる。

【0022】このようなGPCにおける分散指数(M_w/M_n)は、ポリウレタン弾性系の製造工程における、下記(a)～(d)が影響する。

(a) ポリマー中の窒素含有量(N%)
(b) 紡糸直後の糸中に残留するNCO基の量(NCO%)

(c) 各ポリマー合成における反応条件(温度、時間、攪拌条件)
(d) 紡糸条件(特に紡糸温度)

【0023】これら(a)～(d)は、単独又は互に影響し合つて複雑に作用するので、必ずしも一義的には決められないが、凡そ下記(イ)～(ハ)に示したような傾向が認められ、これらの傾向を参考に条件を種々調整することにより、分散指数(M_w/M_n)の範囲を設定することができる。

(イ) N%が高くなるほど分散指数(M_w/M_n)は大きくなる。

(ロ) NCO%が低くなるほど分散指数(M_w/M_n)は大きくなる。

(ハ) 合成条件及び紡糸条件は紡出されるポリマーの熔融粘度と密接な関係があり、熔融粘度を高くすると分散指数(M_w/M_n)は大きくなる。

【0024】また、本発明のポリウレタン弾性系は、上記(1)の分散指数(M_w/M_n)の範囲を満たすと同時に、(2)粘弾性測定による損失正接($\tan \delta$)の主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)が $-5^\circ\text{C} \leq T_{\tan \delta} \leq 5^\circ\text{C}$ であるものである。

【0025】ここで、損失正接($\tan \delta$)とは動的粘弾性特性の測定から得られるポリマーの性質に関する指標であり、主分散ピーク温度($T_{\tan \delta}$)は個々のポリウレタン弾性系について $\tan \delta$ が最大となる温度を示すものである。

【0026】ポリウレタン弾性系は、わずかな外力によって伸びの状態が変わり易いため、カバリング工程で糸道ガイドやスピンドル内通過時の摩擦抵抗の影響を受けて、引伸し倍率が局部的に不安定になる場合がある。このため、斑の少ないカバリング系を得る観点から、ポリウレタン弾性系は外力に対する変形(伸び)が少ないものであることが望ましい。

【0027】また、ポリウレタン弾性系は伸長状態で保存すると、構成ポリマーの特性にもよるが、一時的に固定された状態になり、伸度が低下し、その後、熱処理な

どのリラックス工程を経て元の伸度を回復する性質（この性質を「仮セット性」と称する。）を有しており、この仮セット性は $T_{tan\delta}$ の温度域で最大となる。

【0028】この場合、ポリウレタン弾性系が仮セットされると、糸の変形に対する外力の影響が少なくなるので、カバリング工程の安定性の観点からは、弾性系が適度な仮セット性を有していることが望ましい。仮セット可能な温度はポリマーの特性により異なり、一般に従来の乾式又は湿式紡糸で製造されているポリウレタン弾性系の多くは極めて低温度域にあり、室温域では殆ど仮セット性はない。これに対し、熔融紡糸用ポリマーの多くは比較的室温に近いところに存在している。

【0029】本発明者は、弾性系の物性とカバリング工程の安定性、糸むらの発生状況との関係から、粘弾性測定による損失正接（ $\tan\delta$ ）の主分散ピーク温度（ $T_{tan\delta}$ ）の範囲としては $-5^{\circ}\text{C} \leq T_{tan\delta} \leq 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-4^{\circ}\text{C} \leq T_{tan\delta} \leq 4^{\circ}\text{C}$ であると知見した。

【0030】主分散ピーク温度（ $T_{tan\delta}$ ）が低すぎると、室温付近での仮セット性が少なく、伸びやすいため、カバリング時に糸道ガイドなどの抵抗により糸の伸長状態が安定しにくく、倍率率が大きくなる。一方、 $T_{tan\delta}$ が高すぎると室温付近での仮セット性は大きくなるが、糸は全体に伸度不足気味の硬い感じのものとなり、糸切れが発生しやすく、カバリング工程は安定しないので、ストッキングとしたときに均一な編み面の製品が得られない。

【0031】相異なるガラス転移温度（ T_g ）を有する物質の均一混合系のガラス転移温度 $T_{g\text{obs}}$ は、各成分の持つガラス転移温度（ $T_{g\text{th}}$ ）とその構成質量分率

（ W_n ）の関数として表され、また、 $T_{tan\delta}$ は T_g に依存することが示唆されている（「新版熱分析」p189～、神戸ほか著、講談社）。また一般に、ポリマージオールの T_g に関しては、ポリエーテルジオールは低い値であり、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールは高い値を示すことがわかっている。このためポリウレタン弾性系の $T_{tan\delta}$ として前記のような所望の $T_{tan\delta}$ を得るには、ポリマージオールとして適合する T_g を有する単独のポリマージオールを選択するか、または T_g の異なる複数のポリマージオールを混合して使用することにより達成することができる。

【0032】本発明のポリウレタン弾性系は、上記（１）及び（２）の物性を満たすものであるが、ストッキングの被覆弾性系の芯糸として使用するためには、これら物性に加えて織度と応力の均一性が要求され、均一できれいなストッキング編地を得るためには、更に、下記（３）及び／又は（４）の物性を満たすことが好ましい。

（３）織度変動率が３％以下であること。

（４）応力巾指数が１．３以下であること。

【0033】上記（３）の織度変動率は、静電容量方式の織度変動測定機を用い、ポリウレタン弾性系を２倍に伸長した状態で走行させ、所定の条件で連続測定し、その変動率（ $CV\%$ ）で表わしたものである。織度変動率が３％以下、好ましくは２．５％以下である。

【0034】上記（４）の応力巾指数は、ポリウレタン弾性系を２倍伸長した状態で所定の条件で連続走行時の応力を測定し、各チーズ毎の１分間の測定平均値をそのチーズの応力値とする。弾性系ロットの中で各チーズ応力値のうち、最大と最小のものをそれぞれ最大応力値（ T_{max} ）と最小応力値（ T_{min} ）とし、これらの比（ T_{max}/T_{min} ）を応力巾指数（ TI ）としたものである。

【0035】ここで、上記（３）、（４）の物性は、ポリウレタン弾性系の紡糸工程の安定性と密接に関係するものであり、紡糸工程が安定であると上記（３）及び（４）の物性をクリアすることは容易であるが、逆に、紡糸工程が不安定となり、弾性系の織度と応力の均一性について、これら（３）及び（４）の物性の範囲を超えると、カバリング工程以下の後工程が正常であっても、最終製品であるストッキングに横縞やその他の欠点、異常が発生し易く、キメ細かく美しい編地のストッキングが得られない場合がある。

【0036】上記（１）及び（２）の物性、好ましくは上記（３）及び／又は（４）の物性を備えた本発明ポリウレタン弾性系は、（Ａ）ポリオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとを反応させて得られる両末端水酸基プレポリマーと、（Ｂ）ポリオールとジイソシアネートを反応させて得られる両末端イソシアネート基プレポリマーとを反応させて得られるポリマーを熔融紡糸することにより得ることができる。

【0037】ここで、（Ａ）、（Ｂ）成分のプレポリマーを構成するポリオールとしては、目的とする物性を得ることができるものであれば特に制限されず、重量平均分子量が600～3000のポリマージオールを用いることが好ましい。

【0038】このようなポリマージオールとしては、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコールなどを用いることができる。

【0039】ポリエーテルグリコールとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの開環重合により得られるポリエーテルジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール等のグリコールの重縮合により得られるポリエーテルグリコールなどが例示できる。

【0040】ポリエステルグリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－

ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等のグリコール類から選ばれる少なくとも1種と、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の二塩基酸類から選ばれる少なくとも1種との重縮合によって得られるポリエステルグリコール；
ε-カプロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類の開環重合により得られるポリエステルグリコールなどが例示される。

【0041】ポリカーボネートグリコールとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等のジアリールカーボネートなどから選ばれる少なくとも1種の有機カーボネートと、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ジオールとのエステル交換反応によって得られるカーボネートグリコールなどが例示される。

【0042】なお、上記例示したポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、又はポリカーボネートグリコールは1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0043】(A) 及び (B) 成分のプレポリマーを構成するジイソシアネートとしては、ポリウレタンの製造に際して通常使用されている脂肪族系、脂環式系、芳香族系、芳香脂肪族系等の任意のジイソシアネートを使用することができる。

【0044】このようなジイソシアネートとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルジイソシアネートなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は組合わせて用いることができる。

【0045】(A) 成分のプレポリマーを構成する鎖延長剤である低分子量ジオールとしては、イソシアネートと反応し得る2個の活性水素原子を有する一般に分子量が500以下の低分子量化合物が使用される。

【0046】このような低分子量ジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどの脂肪族ジオール類を用いることができ、これらの1種を単独で又は組

合わせて用いることができる。これらの中でも1, 4-ブタンジオールが好ましい。

【0047】なお、上記 (A) 及び (B) 成分のプレポリマーには、必要に応じて、分散指数 (M_w/M_n)、主分散ピーク温度 ($T_{\text{tan } \delta}$) 等の物性に影響を与えない範囲で酸化防止剤、紫外線防止剤、着色剤、滑剤、触媒、難燃剤、充填剤などの任意成分を添加することができる。

【0048】本発明のポリウレタン弾性系は、上記 (A) 及び (B) 成分のプレポリマーを反応機に供給し、反応終了後にポリマーを固化することなく連続的に溶紡糸することにより得ることができるものである。

【0049】この場合、ポリマーの合成は、(I) 両末端酸基プレポリマーの合成と、(I-I) 両末端イソシアネート基プレポリマーの合成と、(I+I-I) これら二つの合成されたプレポリマーを反応機に導き、連続的に反応させる紡糸用ポリマーの合成の3つの反応で構成されるが、原料の組成比は上記3つの反応を通算して、全ジイソシアネートのモル量と、全ポリマージオール及び全低分子量ジオールの合計モル量とのモル比 (NCO比) が1:0.3~1:1.8であることが好ましい。

【0050】具体的には、上記 (I) の両末端酸基プレポリマーの合成は、所定のモル比でポリマージオールとジイソシアネートを反応させ、次いで得られる前駆体と低分子量ジオールとを反応させる。反応条件は50~130℃で30~100分、好ましくは60~120℃で50~70分である。反応方式は合成釜を使用したバッチ方式でも、二軸混練機を用いた連続方式であっても構わない。

【0051】(I-I) の両末端イソシアネート基プレポリマーの合成は、所定のモル比でポリマージオールとジイソシアネートとを仕込んで反応させる。なお、このとき必要に応じてポリマージオールの所定モル数の一部を低分子量ジオールで置換しても構わない。この場合、低分子量ジオールは同時に仕込んで反応させるか、又はポリマージオールとジイソシアネートとのプレポリマー反応終了後に低分子量ジオールを加えて反応させることができる。反応条件は50~130℃で30~100分、好ましくは60~120℃で50~70分である。反応方式は合成釜を使用したバッチ方式でも、二軸混練機を用いた連続方式であっても構わない。

【0052】(I+I-I) の紡糸用ポリマーの合成は、一定比率で送り込まれた (A) 及び (B) 2種類のプレポリマーを、連続的に混合攪拌させながら反応させて出口に送り出す機構を備えた反応機を用い、連続反応させて紡糸用ポリマーが得られる。反応条件は160~220℃で1~90分、好ましくは180~210℃で1~60分である。

【0053】本発明のポリウレタン弾性系は、合成された紡糸用ポリマーが流動状態を示しているうちに、紡糸

温度180～230℃でノズルより連続的に押出した後、冷却し、紡糸油剤を付着せしめて巻取ることによって得られる。この場合、紡糸された直後の糸に残留するNCO%が0.3～1.2質量%、特に0.5～0.9質量%であることが好ましい。

【0054】ここで、NCO%とは全ポリマー質量に対する残留している活性NCO基の質量の百分率をいう。NCO%が低すぎると熱セット性は良好であるが、耐熱性や弾性性能が低下し、ストッキングとして望ましい締め付け力が得られない場合がある。一方、NCO%が高すぎると紡糸工程での安定性が低下し、織度斑や糸切れが発生し易くなる場合がある。なお、NCO%の調整は(A)、(B)の2種類のプレポリマーの注入比率を変えることにより行うことができる。

【0055】次に、本発明のストッキングは、ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フート部とを含み、少なくとも脚部が、上記本発明のポリウレタン弾性系を芯糸とし、この芯糸に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみで形成されるものである。ここで、フート部とはヒール部～トウ部までの部分を指す。本発明のストッキングは、ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フート部の全体を本発明被覆弾性系で形成してもよく、必要に応じて脚部以外は異なる種類の糸を使用しても構わない。

【0056】本発明の被覆弾性系は、上記本発明ポリウレタン弾性系を所定倍率に引伸ばし、これにナイロンフィラメント等の非弾性系を所定回数巻回して作成される(シングルカバリングヤーン)。また、シングルカバリングヤーンの上に更に非弾性系を逆方向に巻き付けて作成することもできる(ダブルカバリングヤーン)。被覆弾性系単独使いのストッキングには、通常シングルカバリングヤーンが使用されるが、ダブルカバリングヤーンを用いることもできる。

【0057】なお、非弾性系については、通常は6ナイロン等のナイロンが使用されるが、特に限定されず、ポリエステル、アクリル等の一般合成繊維フィラメント系などが使用可能である。

【0058】本発明の被覆弾性系は、下記(i)及び(i i)を満たすものである。

- (i) 被覆弾性系の撚数変動率が5%以下であること。
- (i i) 非弾性系に対する芯糸の引伸び倍率変動率が3%以下であること。また、本発明において、被覆弾性系のみで作成された編地を、均一な表面のきれいな編み面とするためには、編み立て工程での編込糸長の均一化が必須であり、下記(i i i)の物性を満たすことが必要である。

(i i i) 編込糸長変動が4%以下であること。

【0059】ここで、被覆弾性系単独使いのストッキングの製造における最大不良要因である横縞発生原因を抑えるには、カバリング工程において上記(i)及び(i

i)の物性を満たすことが必要である。

【0060】ここで、(i)撚数変動率は、被覆弾性系を50cm取り、所定の荷重下で撚数を測定し、その変動率(TCV(%))を算出したものである。撚数変動率が5%以下、好ましくは4%以下である。

【0061】(i i)引伸び倍率変動率は、被覆弾性系を50cm取り、撚数測定を行った後、沸騰水中で5分間収縮させた後、ポリウレタン弾性系の長さを測定し、その変動率(DCV(%))を算出したものである。引伸び倍率変動率が3%以下、好ましくは2%以下である。

【0062】これら(i)及び(i i)の物性の範囲を超えると、ストッキングの編み立て以下の後工程が正常であっても、最終製品ストッキングに横縞やその他の欠点、異常が発生し易く、キメ細かく美しい編地のストッキングは得られない。

【0063】このカバリング工程において、被覆弾性系の撚数変動及び引伸び倍率変動の発生する要因は多岐にわたるが、通常、基本的な制御が必要とされるものとしては、スピンドル回転数、ポリウレタン弾性系の送り出し速度、巻き取り速度、解舒の均一性などが挙げられる。図1に、本発明の被覆弾性系の製造工程(カバリング工程)を示す。なお、図1中1はポリウレタン弾性系チーズ、2はフィードロール、3は中空スピンドル、4は駆動ベルト、5は非弾性(ナイロン)ボビン、6はデリバリーロール、7はテークアップロール、8は被覆弾性系(カバリング系)チーズ、aは芯糸(ポリウレタン弾性系)、bは非弾性系(ナイロン)をそれぞれ示す。

【0064】カバリング工程において上記(i)及び(i i)の物性を満たすには、図1の合燃点cを安定させることが必要である。

【0065】カバリング工程で芯糸a(ポリウレタン弾性系)と、ナイロン等の巻回する非弾性系bとの合燃点の位置は、定常時はガイドdの真下の位置にあるが、被覆非弾性系のバルーンテンションの変動に伴って、周期的又は不規則的に移動することがある。即ち、バルーンテンションが大きくなりすぎると合燃点はガイドdの真下位置cより下方のc'への移動を繰り返す。この現象は主として撚数の局部変動要因となり、また、引伸び倍率変動にも影響している。

【0066】また、引伸ばされたポリウレタン弾性系(芯糸)がスピンドル孔内を回転バルーン状で通過するときに生じる内壁と弾性系との接触抵抗の変動が、芯糸の引伸ばし倍率の局部変動の直接的要因となり、更に撚数変動にも影響する。

【0067】この場合、合燃点cを静止状態に保ち、撚数変動率を3%以下、好ましくは2%以下に保つための条件として、図1において、ナイロンボビン5の長さをAとし、このボビン5の上端とガイドdとの距離をBとすると、これらの比(B/A)が0.4～1.0、特に

0.7とすることが好ましい。B/Aが1.0を超えると燃斑が大きくなりすぎる場合があり、一方、B/Aが0.4未満では糸切れが発生し易くなる場合がある。

【0068】また、図1に示した芯糸aのスピンドル3への入出(上下)角度(θ)が5~30°、好ましくは10°とすることにより変動を抑止することができる。

【0069】本発明の被覆弾性系のみで作成された編地を、均一な表面のきれいな編み面とするためには、編み立て工程において編込糸長の均一化が必須である。

【0070】ここで、編込糸長変動は、編地上の一定長さ内に編み込まれている糸長さである編込糸長の誤差を示すものである。編地を解編し、所定の加重にて、丸編地の1周分の糸長さを測定し、同一編地試料から5回測定し、糸長さの平均を L_1 、糸長さの最大と最小との差 L_2 とを求め、編込糸長変動 $L.V.(\%) = (L_2/L_1) \times 100$ を算出するものである。編込糸長変動が4%以下、好ましくは2%以下である。編込糸長変動が大きすぎると、以後の工程が正常であっても、最終製品であるストッキングに横縞やその他の欠点、異常が発生しやすく、キメ細かく美しい編地のストッキングを得ることができない。

【0071】編込糸長変動を上記の範囲とするためには、編機での条件調整が必要であり、給糸口間の差を極力少なくする必要があるが、更に、編み込みテンション(編み機給糸口直前での張力)を極力均一に保ち、張力変動幅を10%以下に保つことが望ましい。このため、被覆弾性系チーズからの解舒張力は1g以下とし、編機には各給糸口毎に積極給糸装置を付設することが望ましい。

【0072】本発明のストッキングの製造方法は、ウエストゴム部と、パンティ部と、脚部と、フット部とを含み、少なくとも脚部が本発明ポリウレタン弾性系を芯糸とし、この芯糸に非弾性系を巻回してなる被覆弾性系のみを用い、下記(i)~(iii)の物性を満たすように形成するものであり、これにより、工程管理が容易で高品質なストッキングを効率良く製造することができるものである。

- (i) 被覆弾性系の燃数変動率が5%以下であること。
- (ii) 非弾性系に対する芯糸の引伸び倍率変動率が3%以下であること。
- (iii) 編込糸長変動が4%以下であること。

【0073】なお、編み立てられたストッキングは、常法に従って縫製、染色を行った後、板状の脚型に入れて蒸気又は熱風でセットすることにより製造される。

【0074】このようにして得られる本発明ストッキングは、糸自身の太さと応力との均整度が高く、適度な熱セット性を有し、熱セット後にも有効な応力(適度な締め付け力)を保持することができるポリウレタン弾性系を被覆弾性系の芯糸として用い、この被覆弾性系のみで少なくとも脚部を形成したことにより、従来の欠点及び

課題を解消し得、横縞の発生がなく、キメ細かく美しい編地であって、かつ着用しやすくソフトな締め付け感を有する被覆弾性系単独使いのストッキングが得られるものである。

【0075】なお、本発明の対象となるストッキングは、パンティーストッキング(“タイツ”と称されるやや厚地の製品を含む)、ロングストッキング、ショートストッキングなどに代表されるストッキング製品に幅広く適用できるものである。

【0076】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0077】【実施例1】ポリマージオールとして両末端に水酸基を持つポリエチレンジアジペート(以下、PEAという、数平均分子量2,000)204質量部を、ジイソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIという)49質量部に対して徐々に加え、反応温度が80℃を超えないように管理しながら、反応時間60分の条件で反応させて前駆物質を得た。次いで、低分子量ジオールとして1,4-ブタジオール(BD)67質量部に対し前駆物質を徐々に加えながら、反応温度90℃、反応時間60分の条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0078】ポリマージオールとしてPEA(数平均分子量2,000)443質量部、ジイソシアネートとしてMDIを242質量部の割合で、反応温度80℃、反応時間60分の条件で反応させて、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0079】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー320質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー685質量部の割合で、ロータータイプの掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度190℃、反応時間30分の条件下で混合撹拌した。

【0080】ポリマー中の残留NCO%が0.8質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより、紡糸温度191℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、鉱物油主体の油剤を付与後、800m/minで22dtexのポリウレタン弾性系を巻き取った。紡糸の状態は安定であり、良好であった。

【0081】得られたポリウレタン弾性系の原料として用いられたジオール(PEA及びBD)の合計モル量とジイソシアネート(MDI)のモル量の比(NCO比)は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量(N%)は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性系の諸物性を下記方法で測定した。結果を表1に示す。

【0082】GPCにおける分散指数(M_w/M_n)、サンプルの調製は、ポリウレタン弾性系試料を長さ約3mm以下に細かく刻み0.03g秤量した。そこに、水

素結合を切断するための塩化リチウム（分子量42.4）を30mmol/Lの濃度に調整したジメチルアセトアミド（DMAC）溶液でポリマー濃度が0.3質量%となるように溶液を加え、室温で1時間膨潤させた。その後、100℃のオイルバス中で、サンプルの熱履歴を統一するために正確に10分間振盪して、糸を完全に溶解し、室温放熱により室温まで冷却してサンプルを調製した。このサンプルを用いて下記GPC測定条件に従って分散指数（ M_w/M_n ）を測定した。

GPC測定条件

測定装置：島津製作所製LC-10
 カラム温度：5.0℃
 移動相：塩化リチウム30mmol/L DMAC
 溶液
 流量：1ml/min
 カラム：昭和電工製Shodex KD806M
 を3本とKD801を1本の合計4本を連結して使用した。
 検量線：GPC標準試料のポリスチレンを分析して求めた M_w/M_n は付属のソフトを利用し、主ピークについてのみ解析した。

【0083】＜粘弾性測定（ $Tan\delta$ ）＞粘弾性測定は、オリエンテック製レオバイブロンDDV-2型を使用し、糸を2.0本弛まないように両端をセロテープ（登録商標）等の粘着面に並べて固定し、下記条件で測定した。

測定条件
 把握長：1cm
 振動周波数：1.10Hz
 振幅：±0.016mm
 昇温速度：3℃/min
 測定温度範囲：-100℃～230℃

得られた $\tan\delta$ の温度依存性から、ガラス状態からゴム状態への変化に対応した転移強度の大きい主分散でのピーク温度を $Tan\delta$ として読み取った。

【0084】＜織度変動率（CV（%））＞計測器工業（株）社製イブネステスターC型を使用し、ポリウレタン弾性糸を2倍伸長した状態で連続走行させ、下記測定条件により各チーズの織度変動率を測定した。

測定条件
 走行速度：100m/分、
 測定時間：2分間、
 測定評価長：30cm
 ポリウレタン弾性糸各チーズ毎に3回変動率の測定を行い、その平均値を織度変動率（CV（%））とした。

【0085】＜応力巾指数（TI）＞ポリウレタン弾性糸を2倍伸長した状態で下記測定条件により連続走行時の応力を測定し、各チーズ毎の1分間の平均値をそのチーズの応力値とする。

測定条件

送り出し速度：25m/分

巻取り速度：50m/分

カバリング工程に供されるポリウレタン弾性糸ロットの中で各チーズ応力値のうち、最大と最小のものをそれぞれ最大応力値（ T_{max} ）と最小応力値（ T_{min} ）とし、これらの比（ T_{max}/T_{min} ）を応力巾指数（TI）とした。

【0086】〔実施例2〕ポリマージオールとして両末端に水酸基を持つポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、PTMGという；数平均分子量1,000）を11.1質量部、ジイソシアネートとしてMDIを5.4質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.0質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0087】ポリマージオールとしてPEA（数平均分子量2,000）を5.4.2質量部、ジイソシアネートとしてMDIを2.3.2質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0088】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー2.2.5質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー7.7.4質量部の割合で、実施例1と同一条件でノズルより押出して熔融紡糸し、鉱物油主体の油剤で処理後、8.00m/分で2.2dtexのポリウレタン弾性糸を巻き取った。紡糸の状態は安定良好であった。

【0089】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PEA及びBD）の合計モル量とジイソシアネート（MDI）のモル量の比

（NCO比）は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表1に示す。

【0090】〔実施例3〕実施例2の両末端水酸基プレポリマー2.2.5質量部に対して実施例2の両末端イソシアネート基プレポリマー7.7.4質量部の割合で、二軸押出し機に連続的に供給し、反応温度220℃、反応時間15分の条件下で混合攪拌した。

【0091】得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度189℃でノズルを通して押出し、鉱物油主体の油剤で処理後、8.00m/分で2.2dtexの熔融紡糸法によるポリウレタン弾性糸を巻き取った。紡糸の状態は安定良好であった。

【0092】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PEA及びBD）の合計モル量とジイソシアネート（MDI）のモル量の比

（NCO比）は1.08であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表1に示す。

【0093】〔比較例1〕ポリマージオールとして実施例2と同じPTMG（数平均分子量1,000）を11

1質量部、ジイソシアネートとしてMDIを5.4質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.0質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0094】ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を5.0質量部、ジイソシアネートとしてMDIを2.14質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0095】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー2.25質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー7.14質量部の割合で混合攪拌し、紡出ポリマー中の残留NCO%が0.4質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより、紡糸温度192℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン主体の油剤で処理後、800m/分で2.2d texのポリウレタン弾性糸を巻取った。紡糸の状態はやや不安定であった。

【0096】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PEA及びBD）の合計モル量とジイソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.04であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0097】〔比較例2〕ポリマージオールとしてポリ-3-メチル-ペンタメチレンアジペート（以下、PMPAという；数平均分子量2,000）を5.79質量部、ジイソシアネートとしてMDIを2.20質量部の割合で、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0098】実施例2と同様の両末端水酸基プレポリマー2.01質量部に対し、上記両末端イソシアネート基プレポリマーを7.99質量部の割合で、掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度190℃、反応時間30分の条件下で混合攪拌した。紡出ポリマー中の残留NCO%が0.75質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度190℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン油主体の油剤で処理後、700m/分で2.2d texのポリウレタン弾性糸を巻取った。

【0099】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PMPA、PTMG及びBD）の合計モル量とジイソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.0質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0100】〔比較例3〕比較例2と同様の両末端水酸基プレポリマーと両末端イソシアネート基プレポリマー

を用いて、両末端水酸基プレポリマー2.15質量部に対して、上記両末端イソシアネート基プレポリマー7.85質量部の割合で、比較例2と同一条件で混合攪拌した。紡出ポリマー中の残留NCO%が0.37質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度190℃でノズルを通して押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン油主体の油剤で処理後、700m/分で2.2d texのポリウレタン弾性糸を巻取った。

【0101】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PMPA、PTMG及びBD）の合計モル量とジイソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.04であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.0質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0102】〔比較例4〕ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を1.60質量部とポリカーボネートジオール（以下、PCDという；数平均分子量2,000）を6.9質量部、ジイソシアネートとしてMDIを5.6質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.2質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0103】ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を3.09質量部とPCD（数平均分子量2,000）を1.32質量部、ジイソシアネートとしてMDIを2.12質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0104】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー3.47質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー6.53質量部の割合で混合攪拌し、紡出ポリマー中の残留NCO%が0.69質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度193℃でノズルより押出して溶融紡糸し、ジメチルシリコーン主体の油剤で処理後、600m/分で2.2d texのポリウレタン弾性糸を巻取った。

【0105】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（PTMG、PCD及びBD）の合計モル量とジイソシアネート（MDI）のモル量の比（NCO比）は1.05であり、ポリマー中の窒素含有量（N%）は3.0質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0106】〔比較例5〕ポリマージオールとしてPTMG（数平均分子量2,000）を1.15質量部とPCD（数平均分子量2,000）を1.15質量部、ジイソシアネートとしてMDIを5.6質量部、低分子量ジオールとしてBDを6.2質量部の割合とし、実施例1と同一反応方法及び温度条件で反応させて両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0107】ポリマージオールとしてPTMG（数平均

分子量2,000)を221質量部とPCD(数平均分子量2,000)を221質量部、ジイソシアネートとしてMDIを212質量部の割合で実施例1と同一条件により、両末端イソシアネート基プレポリマーを得た。

【0108】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー348質量部に対して両末端イソシアネート基プレポリマー654質量部の割合で混合攪拌し、紡出ポリマー中の残留NCO%が0.88質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより紡糸温度193℃でノズルより押出して熔融紡糸し、ジメチルシリコン主体の油剤で処理後、600m/分で22d texのポリウレタン弾性糸を巻き取った。

【0109】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール(PTMG、PCD及びBD)の合計モル量とジイソシアネート(MDI)のモル量の比(NCO比)は1.05であり、ポリマー中の窒素含有量(N%)は3.0質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0110】【比較例6】ポリマージオールとしてPTMG(数平均分子量1,965)を36.6質量部と、ジイソシアネートとしてMDIを8.4質量部とを合成槽にて60℃で90分間攪拌反応させて、両末端にイソシアネート基を持ったプレポリマーを合成し、17.5質量部のジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解した。次に、エチレンジアミン0.9質量部とジブチルアミン0.1質量部とをDMAc22質量部に溶解した溶液を前記プレポリマー溶液に滴下し、攪拌して反応を完結させた後、DMAcを追加してポリマー濃度が25質量%の紡糸原液を得た。

【0111】得られた紡糸原液を通常の乾式紡糸方式により紡糸(600m/分)し、22d tex(構成フィラメント数2本)のポリウレタン弾性糸を作製した。得られたポリウレタン弾性糸のポリマー中の窒素含有量(N%)は3.0質量%であり、また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の

諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0112】【比較例7】ジイソシアネートとしてMDIを49質量部に対し、ポリマージオールとしてPEA(数平均分子量2,000)204質量部を加え、反応温度100℃、反応時間60分の条件で反応させて前駆物質を得た。次いで、低分子量ジオールとして1,4-ブタンジオール(BD)67質量部と、得られた前駆物質とを一気に混合し、反応温度115℃、反応時間60分の条件で反応させて、両末端水酸基プレポリマーを得た。

【0113】一方、ポリマージオールとしてPEA(数平均分子量2,000)443質量部、ジイソシアネートとしてMDIを242質量部の割合で、反応温度100℃、反応時間60分の条件で反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。

【0114】このようにして得られた両末端水酸基プレポリマー320質量部に対し、両末端イソシアネート基プレポリマー685質量部の割合で、ロータータイプの掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度180℃、反応時間30分の条件下で混合攪拌した。

【0115】紡出ポリマー中の残留NCO%が0.8質量%となった時点で直ちに紡糸ポンプにより、紡糸温度178℃でノズルを通して押出して熔融紡糸し、鉱物油主体の油剤を付与後、800m/分で22d texのポリウレタン弾性糸を巻き取った。紡糸時にノズルつまりが早く、切れがやや多かった。

【0116】得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いたジオール(PEA及びBD)の合計モル量とジイソシアネート(MDI)のモル量の比(NCO比)は1.09であり、ポリマー中の窒素含有量(N%)は3.2質量%であった。また、紡糸したチーズを室温にて5日間放置後におけるポリウレタン弾性糸の諸物性を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0117】

【表1】

		実施例		
		1	2	3
(A)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PEA	PTMG	PTMG
		204	111	111
	ジイソシアネート (質量部)	MDI	MDI	MDI
		49	54	54
	低分子量ジオール (質量部)	BD	BD	BD
		67	60	60
(B)成分の両末端イソシアネート基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PEA	PEA	PEA
		443	542	542
	ジイソシアネート (質量部)	MDI	MDI	MDI
		242	232	232
NCO比		1.08	1.08	1.08
N%(質量%)		3.2	3.2	3.2
分散指数	Mw/Mn	2.3	2.3	2.4
Tan δ	(°C)	4.0	-3.8	-3.3
経度変動率	CV(%)	2.5	2.2	2.4
平均応力(T)	(cN)	4.0	4.0	4.1
応力巾指数	【21】PII	1.25	1.3	1.3

【0118】

【表2】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)成分の両末端水酸基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PTMG	実施例2の リマー(A)成分の プレポリマー (201)	実施例2の リマー(A)成分の プレポリマー (215)	PTMG	PTMG	なし	PEA
		111			160	115		204
		—			PCD	PCD		—
	ジイソシアネート (質量部)	MDI			69	115		—
		54			MDI	MDI		MDI
		—			58	58		48
低分子量ジオール (質量部)	BD	BD	BD	BD				
	80	62	62	67				
(B)成分の両末端イソシアネート基プレポリマー	ポリマージオール (質量部)	PTMG	PMPA	比較例2の (B)成分の プレポリマー (785)	PTMG	PTMG	PTMG	PEA
		500	579		309	221	36.6	443
		—	—		PCD	PCD	—	—
		—	—		132	221	—	—
	ジイソシアネート (質量部)	MDI	MDI		MDI	MDI	MDI	MDI
		214	220		212	212	8.4	242
NCO比		1.04	1.09	1.04	1.05	1.05	—	1.09
N%(質量%)		3.2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.2
分散指数	Mw/Mn	1.8	2.1	2.4	1.8	1.85	1.6	3.0
Ttanδ	(℃)	-47.0	-14.9	-15.0	-25.8	-18.2	-40.0	5.0
経度変動率	CV(%)	3.8	3.5	3.0	3.0	2.8	4.1	3.5
平均応力(T)	(cN)	3.6	3.9	4.3	4.5	4.0	3.5	4.6
応力巾指数	TI	1.7	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.7

【0119】【実施例4～6、比較例8～20】実施例

1～3及び比較例1～7で得られたポリウレタン弾性系

を表4～6に示した組合わせで芯糸として用い、この芯糸を非弾性フィラメント糸（6ナイロン：11dtex／5f）を用いて下記カバリング工程条件で被覆弾性糸を作成し、この被覆弾性糸を用いて下記編み立て工程、染色及び熱セット工程を行い、ストッキングを作成した。得られた被覆弾性糸単独使いのパンティーストッキングの性能評価を下記基準により行った。結果を表4～6に示す。

【0120】（1）カバリング工程

使用機種：片岡機械（株）BSS

スピンドル回転数：20,000r/m

【表3】

引伸し倍率	撚り数	B/A	入出糸角度
3.0	1800t/m	0.7	各10°
	a, z	*1	*2

*1：バルーン長比

図1において、ナイロンボビン5の長さをAとし、このボビン5の上端と合燃点との距離をBとした場合の比（B/A）を算出した。

*2：入出糸角度

図1において、ポリウレタン弾性糸aと中空スピンドル3の上（出）下（入）との角度（θ）

【0121】（2）編み立て工程

機種：永田精機KT-4IV（積極給糸装置付設）

針本数：400本

給糸口数：4口（s撚糸、z撚糸、1本交互給糸）

【0122】（3）染色及び熱セット工程

染色：酸性染料＋助剤＋柔軟剤 95℃×60分

熱セット：湿熱 110℃×10秒

【0123】＜撚数変動率（TCV（%）＞：被覆弾性糸を50cm取り、その撚数を測定した。この場合、撚数測定時の荷重は1cN/dtexとし、連続20回／チーズ測定を行い、撚数変動率（TCV（%））を算出した。

【0124】＜引伸し倍率変動率（DCV（%）＞：前記撚数を測定したのと同じ試料からポリウレタン弾性糸を取り出し、沸騰水中で5分間収縮させた後、糸の長さを測定した。この測定を連続20回／チーズ行い、引伸し倍率変動率（DCV（%））を算出した。

【0125】＜編込糸長変動（LV（%）＞：編込糸長と

は、編地上の一定長さ内に編み込まれている糸長さのことをいい、編地構成糸本数分（編み機の給糸口数が4口の場合は4本）を解編し、加重1cN/dtexにて、丸編地の1周分の糸長さを測定した。同一編地試料から5回測定し、糸長の平均をL₁と、最大糸長さと最小糸長さとの差L₂を求め、編込糸長変動（LV（%））＝（L₂/L₁）×100を算出した。

【0126】＜ストッキングの性能評価＞：10人の女性モニターによる着用テストを行い、下記基準に基づき、編み目、着用感、総合をそれぞれ評価した。

○：良好

△：難有り

×：不良

（1）編み面

横筋がなく、編目が均一できれいであるか否か

（2）着用感

はぎやすく、適度なフィット感があり、ソフトな肌ざわりであること

（3）総合

被覆弾性糸単独使いのストッキングとしての全体的商品評価

【0127】

【表4】

		実施例		
		4	5	6
芯糸		実施例1	実施例2	実施例3
被覆糸		6ナイロン		
引伸し倍率		3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	0.7
糸角度	(°)	10	10	10
積極給糸	設備有無	有	有	有
撚数変動率	TCV(%)	4	3	4
引伸し倍率変動率	DCV(%)	2	2	3
編込糸長変動	LV(%)	2	2	3
評価	編み面	○	○	○
	着用感	○	○	○
	総合判定	○	○	○

【0128】

【表5】

		比較例						
		8	9	10	11	12	13	14
芯糸		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
被覆糸		6ナイロン						
引伸し倍率		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
糸角度	(°)	10	10	10	10	10	10	10
積極給糸	設備有無	有	有	有	有	有	有	有
撓率変動率	TCV(%)	7	6	6	6	6	6	6
引伸し倍率変動率	DCV(%)	4	4	4	4	3	4	5
編込糸長変動	LV(%)	3	4	3	4	4	3	4
評価	編み面	×	△	△	×	×	×	×
	着有感	×	△	△	△	×	×	×
	総合判定	×	△	△	×	×	×	×

【0129】

【表6】

		比較例					
		15	16	17	18	19	20
芯糸		実施例2*	実施例2**		実施例2		
被覆糸		6ナイロン					
引伸し倍率		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
バルーン長比	B/A	0.7	0.7	1.4	1.4	0.7	0.7
糸角度	(°)	10	10	10	10	2	10
積極給糸	設備有無	有	有	有	有	有	無
撓率変動率	TCV(%)	3	3	7	6	8	3
引伸し倍率変動率	DCV(%)	3	3	5	4	5	2
編込糸長変動	LV(%)	4	4	4	4	4	5
評価	編み面	△	×	×	△	×	△
	着有感	○	○	○	○	○	○
	総合判定	△	×	×	△	×	△

【0130】表6中比較例15～17の芯糸(実施例2*、実施例2**)は実施例2と同じ製法で得られたポリウレタン弾性糸を用いているが、比較のため、実施例2のポリウレタン弾性糸の物性を下記表7のように人為的

に変化させたものを用いた。

【0131】

【表7】

	実施例2	比較例15	比較例16	比較例17
分散指数(Mw/Mn)	2.3	2.3	2.3	2.3
Tan δ (°C)	-3.8	-3.8	-3.8	-3.8
撓率変動率(CV%)	2.2	3.5	2.2	2.2
応力巾指数(TI)	1.3	1.3	1.7	1.7

【0132】

【発明の効果】本発明によれば、横縞がなく、キメ細かく美しい編地であって、かつ着用しやすく、ソフトな締め付け力を有する高い商品価値を有する被覆弾性糸単独使用のパンティーストッキングを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカバリング工程を示した説明図であ

る。

【符号の説明】

- 1 ポリウレタン弾性糸チーズ
- 2 フィードロール
- 3 中空スピンドル
- 4 駆動ベルト
- 5 非弾性(ナイロン)ボビン
- 6 デリベリロール

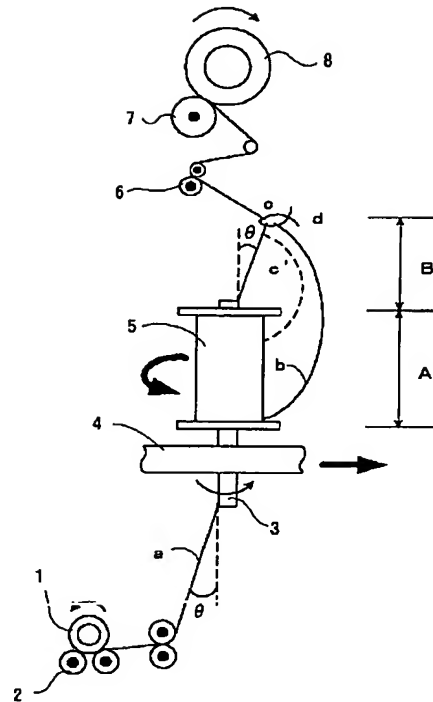
7 テークアップロール

8 被覆弾性系（カバリング系）チーズ

a 芯系（ポリウレタン弾性系）

b 非弾性系（ナイロン）

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 中平 時裕

徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株
式会社徳島工場内

(72) 発明者 茂中 実

徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株
式会社徳島工場内

(72) 発明者 前田 修二

徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株
式会社徳島工場内

Fターム(参考) 3B018 AA01 AC01 AC10 AD02 AD07

HA02 HA05 JA00

4L002 AA05 AC01 BA01 BA02 FA05

4L035 BB31 FF07 FF10 HH01 HH04

MH04 MH07 MH13